

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.06.2004

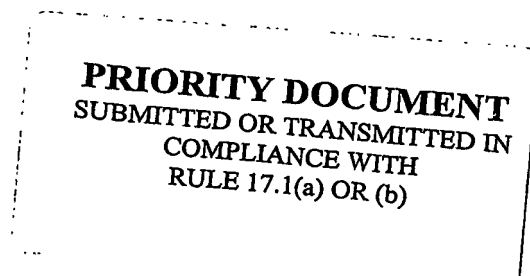
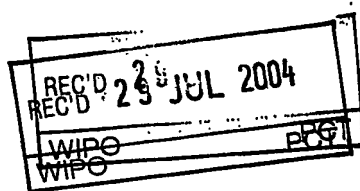
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月 5日

出願番号
Application Number: 特願2003-161079
[ST. 10/C]: [JP 2003-161079]

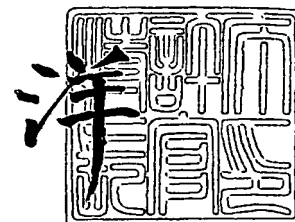
出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社



2004年 7月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-5103

【提出日】 平成15年 6月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/10
G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

【氏名】 山中 俊夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

【氏名】 岡田 好史

【特許出願人】

【識別番号】 0000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

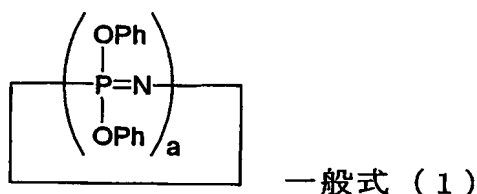
【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性の感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B) フェノキシホスファゼン化合物、並びに (C) (メタ) アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、
上記フェノキシホスファゼン化合物 (B) が、一般式 (1) :

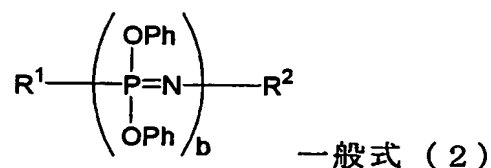
【化 1】



(式中、aは3から30までの整数を示す。) で表される環状フェノキシホスファゼン化合物 (B-1)、

又は一般式 (2) :

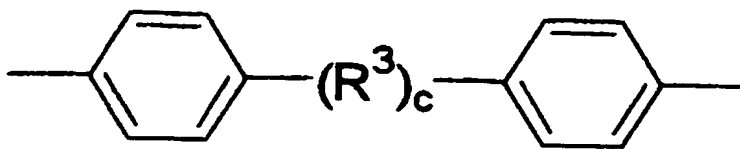
【化 2】



(式中、R¹は、基-N=P(OPh)₃若しくは基-N=P(O)OPhを示し、R²は、基-P(OPh)₄若しくは基-P(O)(OPh)₂を示す。bは3～10000の整数を示す。) で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B-2) のうち少なくともいずれか一方を含むフェノキシホスファゼン化合物において、

フェニル基が脱離した酸素原子間に、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、又は下記式:

【化3】



(式中、 R^3 は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 若しくは $-O-$ を示す。 c は、0若しくは1を示す。)で表されるビスフェニレン基のいずれか一つを含む架橋基を介在することにより架橋された構造を有する架橋フェノキシホスファゼン化合物(B-3)を含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物。

【請求項2】 上記(A)成分である可溶性ポリイミドが、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することを特徴とする、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 上記(B)成分が、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3に記載の感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項5】 現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下であることを特徴とする、請求項4に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項6】 請求項4又は5に記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いることを特徴とする、プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、さらに製造工程の簡略化が可能な感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用に関する。更には、フェノキシホスファゼン系難燃剤を用いた難燃

性に優れた感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の高機能化、小型化、軽量化に伴い、これら電子機器に用いられる電子部品に対しても、さらなる小型化、軽薄化が要求されている。そのため、プリント配線板上での半導体素子などの高密度実装や、配線の微細化、プリント配線板の多層化等を行うことにより、電子部品の高機能化や高性能化を図ることが求められている。また、配線の微細化に対応するためには、配線を保護するためにより高い電気絶縁性を有する絶縁材料が必要である。

【0003】

ところで、上記プリント配線板を作製する際には、種々の用途で感光性材料が用いられる。すなわち、プリント配線板の基板上へパターン化された回路（パターン回路）の形成や、プリント配線板表面やパターン回路を保護するための保護層の形成、多層のプリント配線板の層間絶縁層の形成等に、感光性材料が使用されている。このような用途に用いられる感光性材料として、液状の感光性材料や、フィルム状の感光性材料がある。このうち、フィルム状の感光性材料は、液状の感光性材料に比べて、膜厚の均一性や作業性に優れているといった利点を備えている。そのため、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、上記保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、その用途に応じて、種々のフィルム状感光性材料も用いられている。

【0004】

上記感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィルムレジスト（以下、両者を感光性ドライフィルムレジストと総称する）としては、現在アクリル系やエポキシ系のフィルムが上市されているのみであり、硬化後のフィルムの耐熱性、耐薬品性、耐屈曲性および難燃性に劣るという問題がある。

【0005】

難燃性の改良に関しては、臭素系難燃剤を含む感光性樹脂組成物を硬化して作

製された感光性ドライフィルムレジストが知られている（例えば、特許文献1参照）。しかし、ハロゲンを含む難燃剤は環境に悪い影響を与える場合があるので、臭素系難燃剤に替わる非ハロゲン系難燃剤の検討が進められている。非ハロゲン系難燃剤としては、例えば、窒素系、リン系、無機系化合物などが挙げられる。しかし、一般に窒素系化合物は樹脂の硬化性への影響があり、リン系化合物は耐湿性低下などの影響があることから実用化が困難な状況であり、電気絶縁性や耐加水分解性などが要求される感光性ドライフィルムレジストに使用できる難燃材料の選択の幅が限られていた。

【0006】

また、近年、シリコン化合物が難燃剤として検討されている（例えば、特許文献2参照）が、難燃効果を発揮できる樹脂の種類が非常に限られている。さらにシリコン化合物単独の添加では大きな難燃効果を持つものは極めて少なく、比較的效果が認められたものでも厳しい難燃基準を満たすには多量に添加する必要がある。その結果、樹脂の他の必要特性に悪影響が生じ、コスト的にも不利であるため実用的ではなかった。

【0007】

一方、難燃剤としてホスファゼン化合物が検討されており、高い難燃性付与効果を発現することが知られている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、従来から存在するプロポキシ化ホスファゼンなどは液状であるため、高温で処理を行った後の硬化後のフィルムの接着性が大幅に低下するという問題があった。

【0008】

【特許文献1】 特開2001-335619号公報

【0009】

【特許文献2】 特開2001-40219号公報

【0010】

【特許文献3】 特開2001-40149号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、ハロゲン

系難燃剤を用いることなく、硬化後のフィルムが優れた難燃性を有する感光性樹脂組成物及び感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

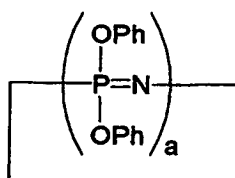
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B) 特定のフェノキシホスファゼン化合物、及び(C) (メタ) アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物、並びにそれを用いて作製される感光性ドライフィルムレジストにより、所定の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

即ち、本発明の第1は、(A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B) フェノキシホスファゼン化合物、並びに(C) (メタ) アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、上記フェノキシホスファゼン化合物(B)が、一般式(1)：

【0014】

【化4】



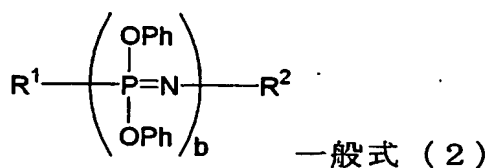
一般式(1)

(式中、aは3から30までの整数を示す。なお、Phはフェニル基を表す(以下においても同様)。)で表される環状フェノキシホスファゼン化合物(B-1)、

又は一般式(2)：

【0015】

【化5】

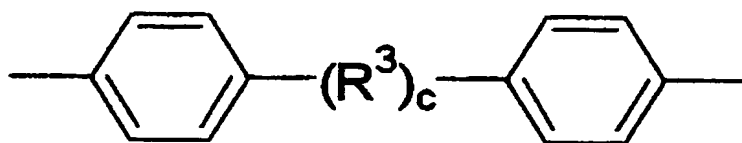


(式中、 R^1 は、基 $-N=P(OPh)_3$ 若しくは基 $-N=P(O)OPh$ を示し、 R^2 は、基 $-P(OPh)_4$ 若しくは基 $-P(O)(OPh)_2$ を示す。 b は3～10000の整数を示す。)で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物(B-2)のうち少なくともいずれか一方を含むフェノキシホスファゼン化合物において、

フェニル基が脱離した酸素原子間に、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、又は下記式:

【0016】

【化6】



(式中、 R^3 は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 若しくは $-O-$ を示す。 c は、0若しくは1を示す。)で表されるビスフェニレン基のいずれか一つを含む架橋基を介在することにより架橋された構造を有する架橋フェノキシホスファゼン化合物(B-3)を含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物に関する。

【0017】

好ましい実施態様は、上記(A)成分である可溶性ポリイミドが、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することを特徴とする、前記の感光性樹脂組成物に関する。

【0018】

更に好ましい実施態様は、上記(B)成分が、(A)成分及び(C)成分の総

量 100 重量部に対し、1～100 重量部の範囲内であることを特徴とする、上記何れかに記載の感光性樹脂組成物に関する。

【0019】

本発明の第2は、上記何れかに記載の感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性ドライフィルムレジストに関する。

【0020】

好ましい実施態様は、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧 0.85 MPa の条件下での溶解時間が、180 秒以下であることを特徴とする、前記の感光性ドライフィルムレジストに関する。

【0021】

本発明の第3は、上記いずれかに記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いることを特徴とする、プリント配線板に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、(A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B) 特定のフェノキシホスファゼン化合物、並びに (C) (メタ) アクリル系化合物を含有するものであるが、必要に応じて (D) その他の成分が含有されていても良い。例えば、得られる感光性ドライフィルムレジストに接着性、難燃性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分を含有することができる。なお、本発明に係る感光性ドライフィルムレジストは、本発明に係る感光性樹脂組成物から作製されるものである。以下、各成分について詳細に説明する。

【0023】

< (A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド >

本発明に係る感光性樹脂組成物において、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性、耐屈曲性、優れた機械特性、電気絶縁性、耐薬品性を付与することができる。更に、カルボキシル基及び／又は水酸基（好ましくはフェノー

ル性水酸基)を含有しているので、水系現像が可能となる。

【0024】

更に、上記(A)成分であるカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を、例えば側鎖等に有することが好ましい。可溶性ポリイミド分子中にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を有することにより、露光部の硬化性を向上させることができる。

【0025】

なお、可溶性ポリイミドとは、有機溶媒に溶解するポリイミドであれば特に限定されるものではないが、本発明においては有機溶媒100gに対して、20℃で1.0g以上の溶解性を示すものが好ましい。より好ましくは20℃で5.0g以上の溶解性を示し、更に好ましくは、20℃で10g以上の溶解性を示すものがよい。有機溶媒100gに対する20℃での溶解性が1.0g未満であると、所望する厚みにて、感光性ドライフィルムレジストを形成することが困難になる傾向がある。上記有機溶媒としては、特に限定されないが、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、1，4-ジオキサン、1，3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

【0026】

上記カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、特に制限されるものではないが、5000～200000であることが好ましく、10000～100000であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満であると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成された感光性ドライフィルムレジストにベタツキが生じやすく、さらに硬化後のフィルムの耐屈曲性に劣るという傾向がある。一方、重量平均分子量が200000より大きいとカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの溶液粘度が高くなりすぎるため取扱いが難しくなる傾向があり、また作成された感光性ドライフィルムレジストの現像性が低下する場合がある。なお、上記重量平均分子量

は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）、例えば、東ソー社製 HLC 8220GPC により測定することが可能である。

【0027】

また、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドにおけるカルボキシル基及び／又は水酸基 1 個あたりの重量平均分子量（以下、酸当量という）は、7000 以下であることが好ましく、5000 以下であることがより好ましく、3000 以下であることが最も好ましい。上記酸当量が 7000 を超えると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成された感光性ドライフィルムレジストの水系現像が困難になる傾向がある。なお、上記可溶性ポリイミドの酸当量は、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの組成より計算して求めることが可能である。

【0028】

<ポリイミドの製造方法>

以下、上記カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの製造方法を説明するために、ポリアミド酸の合成方法、及びポリアミド酸を脱水閉環してイミド化する方法、さらに、得られたカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドを変性して、ポリイミドにアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を導入する方法について詳細に説明する。

【0029】

<ポリアミド酸の合成>

上記カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中でジアミンと酸二無水物とを反応させることにより得ることができる。具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解、又はスラリー状に拡散させて、ジアミン溶液とする。一方、酸二無水物は、有機溶媒に溶解、又はスラリー状に拡散させた状態とした後、あるいは固体の状態で、上記ジアミン溶液中に添加すればよい。

【0030】

本発明のカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの前駆体

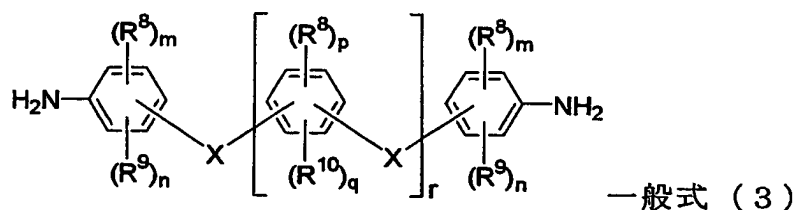
であるポリアミド酸を合成するために用いられるジアミンとしては、特に限定されるものではないが、水系現像性の点から、1分子中に1以上のカルボキシル基及び／又は水酸基を有するジアミンを原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、1分子中に1以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。特に、1分子中に1以上のカルボキシル基及び／又は水酸基を有する芳香族系ジアミンを原料の一部として用いれば、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性と水系現像性を付与することができるため、特に好ましい。

【0031】

カルボキシル基及び／又は水酸基を有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、以下の一般式(3)：

【0032】

【化7】



(式中、 R^8 はカルボキシル基若しくは水酸基、 R^9 及び R^{10} は、各々同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、又は $-COOR^{11}$ (R^{11} は炭素数1～9のアルキル基を示す。)であり、 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ である。 m 及び n は、各々 $m+n=4$ を満たす0以上の整数であり、 p 及び q は、各々 $p+q=4$ を満たす0以上の整数である。 r は0～10の整数である。)

で表される芳香族系ジアミンを可溶性ポリイミドの原料の一部として用いることが好ましい。

【0033】

カルボキシル基を有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸、3, 3'-

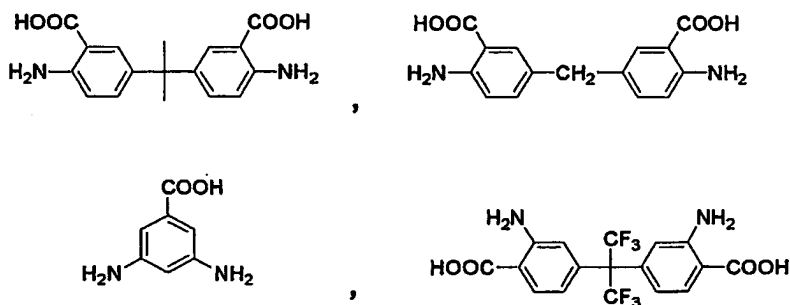
ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(カルボキシフェノキシ)ビフェニル化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物等を例示することができる。

【0034】

中でも、特に好ましいカルボキシル基含有芳香族系ジアミンの構造式の一部を以下に示す。

【0035】

【化8】



【0036】

次に、水酸基を有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、2, 2'-ジアミノビスフェノールA、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メタン、2, 6-ジ[(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、2, 6-ジ[(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル]-4-ヒ

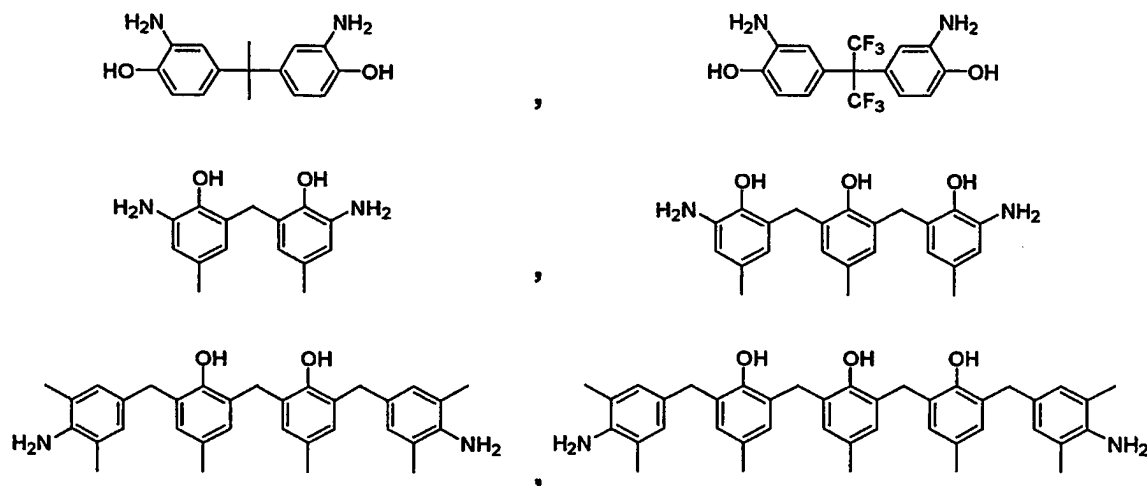
ドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。

【0037】

中でも、特に好ましい水酸基含有芳香族系ジアミンの構造式の一部を以下に示す。

【0038】

【化9】



【0039】

これらのジアミンを原料の一部として使用することで、得られるカルボキシル基及び／又は水酸基を含有する可溶性ポリイミドの酸当量が低くなり、水系現像性を向上させることができる。

【0040】

なお言うまでもないが、上記カルボキシル基及び／又は水酸基を有するジアミン以外に、公知の他のジアミンを可溶性ポリイミドの原料の一部として同時に用いてもよい。例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコーン（以下、シリコンジアミンと称する）、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタンなどを挙げることができる。特に、フィルムの弾性率を下げる点からシリコンジアミンを使用することが好ましい。上記ジアミンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0041】

一方、ポリアミド酸を合成するために用いられる酸二無水物としては、特に限定されないが、耐熱性を向上させる点から、芳香環を 1～4 個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性が高いポリイミド樹脂を得るためには、芳香環を 2 個以上有する酸二無水物を少なくとも一部用いることが好ましく、芳香環を 4 個以上有する酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

【0042】

上記の酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。上記酸二無水物は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【0043】

上記酸二無水物のうち、合成の容易さ、得られるポリイミドの有機溶媒への溶解性の点から、2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香環を 2 個以上有する酸二無水物を一部用いることが好ましい。

【0044】

上記ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、上記ジアミンと酸二無水物とを、それぞれ少なくとも1種類ずつ用いて反応を行えばよい。すなわち、例えば、カルボキシル基及び／又は水酸基を含有するジアミンを少なくとも一部として含むジアミン成分と、上記酸二無水物とを用いて、上述したように、有機溶媒中で重合反応を行うことにより、カルボキシル基及び／又は水酸基を分子鎖中に1以上含有するポリアミド酸を得ることができる。

【0045】

このとき、1種のジアミンと1種の酸二無水物が実質上等モルであれば、酸二無水物成分1種及びジアミン成分1種のポリアミド酸になる。また、2種以上の酸二無水物成分及び2種以上のジアミン成分を用いる場合、複数のジアミン成分全量のモル比と複数の酸二無水物成分全量のモル比とを、実質上等モルに調整しておけば、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。

【0046】

上記ジアミンと酸二無水物の反応（ポリアミド酸の合成反応）の温度条件は、特に限定されないが、80℃以下であることが好ましく、より好ましくは0～50℃がよい。80℃を超えると、ポリアミド酸が分解する恐れがあり、逆に0℃以下だと、重合反応の進行が遅くなる場合がある。また、反応時間は10分～30時間の範囲で任意に設定すればよい。

【0047】

さらに、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。しかしながら、上記ジアミンと酸二無水物との反応が進行するにつれてポリアミド酸が生成し、反応液の粘度が上昇する。また、後述するように、ポリアミド酸を合成して得られるポリアミド酸溶液を、減圧下で加熱して、有機溶媒の除去とイミド化を同時に行うことができる。そのため、上記有機溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが工程上有利である。

【0048】

具体的には、ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミ

ドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドンやN-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

【0049】

<ポリアミド酸のイミド化>

次に、上記ポリアミド酸を用いて、ポリイミドを得るために、上記ポリアミド酸をイミド化する方法について説明する。イミド化は、ポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。この脱水閉環は、共沸溶媒を用いた共沸法、熱的手法または化学的手法によって行うことができる。

【0050】

共沸溶媒を用いた共沸法は、ポリアミド酸溶液にトルエン・キシレン等の水と共沸する溶媒を加え、170～200℃に昇温して、脱水閉環により生成してくる水を積極的に系外へ除去しながら、1時間～5時間程度反応させればよい。反応終了後、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ったのち、乾燥を行ってポリイミド樹脂を得ることができる。

【0051】

熱的手法による脱水閉環は、ポリアミド酸溶液を加熱して行えばよい。あるいは、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～300℃の範囲内で熱処理を行えばよい。さらに、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。このような熱的手法によるポリアミド酸の脱水閉環により、ポリイミドを得ることができる。

【0052】

なお、上記各処理の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。

【0053】

一方、化学的手法による脱水閉環は、上記ポリアミド酸溶液に、脱水剤と、必要に応じて触媒として、触媒量の第3級アミンとを加えて、加熱処理を行えばよい。なお、この加熱処理は、上記の熱的手法にて行った加熱処理を指すものとする。これにより、ポリイミドを得ることができる。

【0054】

化学的手法における上記脱水剤としては、一般的には、無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物が用いられる。また、上記第3級アミンとしては、ピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、イミダゾール、ピコリン等を用いればよい。

【0055】

なお、本発明の可溶性ポリイミドが水酸基を有するものである場合には、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられるため、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

【0056】

<アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有するポリイミド>

さらに、本発明に係るカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、後述する露光処理において、ポリイミドと（メタ）アクリル系化合物とを架橋反応させるため、若しくはポリイミド分子同士を架橋反応させるために、分子中、例えば側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することがより好ましい。なお、上記可溶性ポリイミドは、前述した官能基以外の炭素間二重結合を有する官能基を有していてもよい。

【0057】

例えば、側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のうち、いずれかの炭素間二重結合を有するポリイミドは、前述したカルボキシル基及び／又は水酸基を有するポリイミドに上記炭素間二重結合を有する化合物を反応させ、変性することにより得ることができる。上記炭素間二重結合を有する化合物は、ポリイミド分子鎖中のカルボキシル基及び／又は水酸基と反応するものであれば

特に限定されないが、炭素間二重結合を有するエポキシ化合物、(メタ) アクリル酸無水物、及び、臭化アリル等のハロゲン化アリルが挙げられる。

【0058】

上記炭素間二重結合を有するエポキシ化合物を反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、カルボキシ基及び／又は水酸基を有するポリイミドと、炭素間二重結合を有するエポキシ化合物を反応させることが例示され、目的とする炭素間二重結合を有する可溶性ポリイミドを得ることができる。

【0059】

上記反応温度は、エポキシ基とカルボキシ基及び／又は水酸基が反応する、40℃以上、130℃以下の温度で行うことが好ましい。特に炭素間二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、より好ましくは40℃以上、100℃以下、さらに好ましくは50℃以上、80℃以下である。反応時間は、適宜選択できるが、一般的には1時間程度から20時間程度である。

【0060】

上記反応により得られる反応溶液は、その目的に応じ、反応終了後の溶液状態のままで用いても良いし、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。

【0061】

上記炭素間二重結合を有するエポキシ化合物は、エポキシ基と前記炭素間二重結合を同一分子内に有するものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、グリシジルビニリエーテル等を具体的に例示することができる。中でも、安価で容易に入手でき、また良好な反応性を有する点から、メタクリル酸グリシジルが特に好ましい。

【0062】

(メタ) アクリル酸無水物を反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、ポリイミド分子鎖中の水酸基を(メタ)ア

クリル酸無水物と縮合させることが例示され、目的とする炭素間二重結合を有する可溶性ポリイミドを得ることができる。

【0063】

上記反応温度は、ポリイミド分子鎖中の水酸基のアシル化が可能な 0℃以上、100℃以下の温度で行うことが好ましい。特に、炭素間二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、より好ましくは 10℃以上、100℃以下、さらに好ましくは、20℃以上、80℃以下である。反応時間は、適宜選択できるが、一般的には 1 時間程度から 20 時間程度である。

【0064】

上記反応により得られる反応溶液は、反応によって生成する（メタ）アクリル酸を除去するために、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。

【0065】

ハロゲン化アリルを反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、水酸基を含有するポリイミドと、ハロゲン化アリルを反応させることが例示され、目的とする炭素間二重結合を有するポリイミドを得ることができる。

【0066】

上記反応温度は、反応可能な 0℃以上、100℃以下の温度で行うことが好ましい。特に炭素間二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、より好ましくは 0℃以上、80℃以下、さらに好ましくは、20℃以上、50℃以下である。反応時間は、適宜選択できるが、一般的には 1 時間程度から 20 時間程度である。

【0067】

上記反応により得られる反応溶液は、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。

【0068】

上記いずれの反応においても、目的の炭素間二重結合を導入した後も、水系現

像性を維持するために、ポリイミド分子鎖中のカルボキシル基及び／又は水酸基をすべて反応させるのではなく、カルボキシル基及び／又は水酸基が残るように、反応させる炭素間二重結合を有する化合物の当量数を調整することが好ましい。具体的には、反応後のカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの酸当量が7000以下になるように調整すればよい。

【0069】

また、反応中に炭素間二重結合が反応することを防止するために、重合禁止剤を加えることが好ましい。重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール等のハイドロキノン誘導体、フェノチアジン、N-ニトロヒドロキシルアミン塩類を例示することができる。

【0070】

このようにして得られた炭素間二重結合という光重合性基及び／又は熱重合性官能基を導入されてなるポリイミドは、良好な硬化性や接着性を有している。

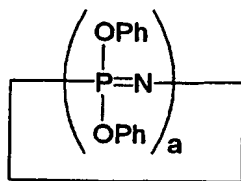
【0071】

< (B) フェノキシホスファゼン化合物 >

次に、(B) 成分について説明する。本発明のフェノキシホスファゼン化合物は、一般式 (1) :

【0072】

【化10】

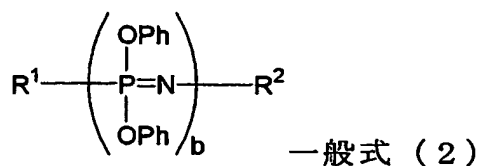


一般式 (1)

(式中、aは3から30までの整数を示す。) で表される環状フェノキシホスファゼン化合物 (B-1)、
又は一般式 (2) :

【0073】

【化 1 1】

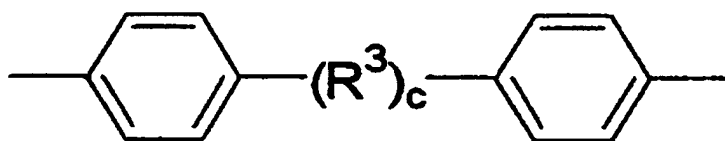


(式中、 R^1 は、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 若しくは基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OPh})$ を示し、 R^2 は、基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 若しくは基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示す。 b は3～10000の整数を示す。)で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B-2) のうち少なくともいずれか一方を含むフェノキシホスファゼン化合物において、

フェニル基が脱離した酸素原子間に、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、又は下記式：

【0074】

【化 1 2】



(式中、 R^3 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 若しくは $-\text{O}-$ を示す。 c は、0若しくは1を示す。)で表されるビスフェニレン基のいずれか一つを含む架橋基を介在することにより架橋された構造を有する架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B-3) を含有することを特徴とする。

【0075】

更には、前記架橋フェノキシホスファゼン化合物におけるフェニル基の含有割合が、環状フェノキシホスファゼン化合物 (B-1) 又は鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B-2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準とした場合に50～99.9%であることが好ましい。なお、フェニル基の含有割合は、元素分析値から求めることができる。

【0076】

このようなフェノキシホスファゼン化合物は、従来のリン系化合物に比べ、耐

加水分解性に優れる。また、従来のプロポキシ化ホスファゼンに比べ、耐熱性に優れ、得られる感光性ドライフィルムレジストの接着性等の物性を低下させることなく、難燃性を付与することができる。特に、前記の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ポリイミド系樹脂との相溶解性に優れるため、ブリードを起こしにくく、また、揮発性が低く、燃焼時のドリッピング等を抑制できるのでより好ましい。

【0077】

上記のような架橋フェノキシホスファゼン化合物としては、特に限定されないが、SPB-100、SPE-100、SPS-100、SPB-156（大塚化学製）を挙げることができる。

【0078】

(B) 成分であるフェノキシホスファゼン化合物には、上記架橋フェノキシホスファゼン化合物以外に、上記環状フェノキシホスファゼン化合物 (B-1)、上記鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B-2) 等のフェノキシホスファゼン化合物を含有しても良い。

【0079】

上記 (B) 成分の使用量は、上記 (A) 成分である可溶性ポリイミド、及び (C) 成分である (メタ) アクリル系化合物の総量 100 重量部に対し、1～100 重量部の範囲内とすることが好ましく、1～50 重量部の範囲内とすることがより好ましく、1～40 重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

【0080】

上記 (B) 成分の使用量が、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 重量部に対して 1 重量部未満であると、十分な難燃効果が得られない場合がある。一方、100 重量部を超えると、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなったりする場合があり、さらに硬化物の物性に悪影響を与える場合があるため好ましくない。

【0081】

< (C) (メタ) アクリル系化合物 >

次に (C) 成分である (メタ) アクリル系化合物について説明する。感光性樹

脂組成物に (C) 成分を含有することにより、良好な硬化性を付与するだけでなく、作製される感光性ドライフィルムレジストの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。すなわち、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。

【0082】

本発明において (メタ) アクリル系化合物とは、(メタ) アクリル化合物、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる化合物を示す。なお、本発明において (メタ) アクリルとは、アクリル及び／又はメタクリルを指すものとする。

【0083】

上記 (メタ) アクリル系化合物は、1 種類のみを用いてもよく、また、2 種類以上を組み合わせてもよい。本発明における感光性樹脂組成物に含有される (メタ) アクリル系化合物の総重量は、(A) 成分である可溶性ポリイミド 100 重量部に対して、1～100 重量部の範囲内で用いることが好ましく、1～80 重量部の範囲内で用いることがより好ましく、1～50 重量部の範囲内で用いることがさらに好ましい。

【0084】

(A) 成分である可溶性ポリイミド 100 重量部に対して、(C) 成分として 100 重量部を超える (メタ) アクリル系化合物を用いた場合は、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐熱性が低下し、ラミネート処理時に、(メタ) アクリル系化合物がしみ出してしまう可能性がある。

【0085】

本発明の感光性樹脂組成物には、(C) 成分として、とくに 1 分子中に少なくとも 1 以上のエポキシ基及び 1 以上の (メタ) アクリル基を含有するエポキシ (メタ) アクリレートを含むことが好ましい。このようなエポキシ (メタ) アクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐加水分解性及び銅箔への接着性を向上させることが可能となる。

【0086】

1分子中に少なくとも1以上のエポキシ基及び1以上の(メタ)アクリル基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、グリシジルメタクリレート等のグリシジル化合物、NKオリゴEA-1010、EA-6310(新中村化学製)等のエポキシアクリレートを挙げることができる。

【0087】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、(C)成分として、1分子中に少なくとも2以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートを含有することが好ましく、さらには1分子中に少なくとも4以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートを含有することがより好ましい。このようなエポキシ(メタ)アクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストの水系現像液への溶解性が向上し、現像時間の短縮化が実現できる。

【0088】

1分子中に少なくとも2以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、リポキシSP-2600(昭和高分子製)、NKオリゴEA-1020、NKオリゴEA-6340(新中村化学製)、カラヤッドR-280、カラヤッドR-190(日本化薬製)、Ebecryl 600、Ebecryl 3700(ダイセルUCB)等のビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート、Ebecryl 3200、Ebecryl 3500、Ebecryl 3701、Ebecryl 3703(ダイセルUCB)等の変性ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート、NKオリゴEA-6320、NKオリゴEA-6340(新中村化学製)等のフェノールノボラックエポキシアクリレート、カラヤッドR-167、MAX-2104(日本化薬製)、デナコールアクリレートDA-212(ナガセ化成製)等の変性1,6-ヘキサジオールジアクリレート、デナコールアクリレートDA-721(ナガセ化成製)等の変性フタル酸ジアクリレート、NKオリゴEA-1020(新中村化学製)等のクレゾールノボラックエポキシアクリレート等を挙げることができる。

【0089】

本発明に用いる感光性樹脂組成物には、(C)成分として、上記のエポキシ(

メタ) アクリレートのほか、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレート、それ以外の (メタ) アクリル化合物を用いることができる。

【0090】

ポリエステル (メタ) アクリレートを用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。ポリエステル (メタ) アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-5300、M-6100、M-7100 (東亜合成製) 等を挙げることができる。

【0091】

ウレタン (メタ) アクリレートを用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。ウレタン (メタ) アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-1100、M-1310 (東亜合成製)、カラヤッドUX-4101 (日本化薬製) 等を挙げることができる。

【0092】

イミド (メタ) アクリレートを用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせる基材 (例えば、ポリイミドフィルム、銅箔等) への密着性を向上させることができる。イミド (メタ) アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスTO-1534、TO-1429、TO-1428 (東亜合成製) を挙げることができる。

【0093】

さらに、上記に示した以外の (メタ) アクリル化合物としては、特に限定されないが、光照射による架橋密度を向上するためには、少なくとも2つの炭素間二重結合を有する多官能の (メタ) アクリル化合物を用いることが望ましい。また、得られる感光性ドライフィルムレジストに耐熱性を付与するために、1分子中に芳香環及び／又は複素環を少なくとも1つ有する化合物を用いることが好ましい。

【0094】

1分子中に芳香環及び／又は複素環を少なくとも1つ有し、かつ炭素間二重結

合を少なくとも2つ有する(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-210、M-211B(東亜合成製)、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200(新中村化学製)等のビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、アロニックスM-208(東亜合成製)等のビスフェノールF EO変性($n=2\sim 20$)ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-250(ナガセ化成製)、ビスコート#540(大阪有機化学工業製)等のビスフェノールA PO変性($n=2\sim 20$)ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-721(ナガセ化成製)等のフタル酸PO変性ジアクリレート等を挙げることができる。さらに、芳香環は含まないが、アロニックスM-215(東亜合成製)等のイソシアヌル酸EO変性ジアクリレートやアロニックスM-315(東亜合成製)、NKエステルA-9300(新中村化学製)等のイソシアヌル酸EO変性トリアクリレートなどを挙げることができる。なお、上記EO変性とは、エチレンオキサイド変性部位を有することを示し、PO変性とは、プロピレンオキサイド変性部位を有することを示す。

【0095】

上記(メタ)アクリル系化合物のうち、1分子内のエチレンオキサイド変性(EO変性)部位の繰り返し単位($-(CH_2CH_2O)-$)の数、または、1分子内のプロピレンオキサイド変性(PO変性)部位の繰り返し単位($-(CH(CH_3)CH_2O)-$)の数が10以上である(メタ)アクリル系化合物を用いることが特に好ましい。上記の繰り返し単位を10以上有することにより、作製される感光性ドライフィルムレジストにラミネート処理時の熱流動性を付与することができ、さらに水系現像液への溶解性を向上することもできる。

【0096】

上記のようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数をも10以上有してなる(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されないが、例えば、NKエステルA-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200(新中村化学製)等のビスフェノー

ルA EO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF EO変性 ($n=10\sim 20$) ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA PO変性 ($n=10\sim 20$) ジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0097】

このようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数を10以上有してなる(メタ)アクリル化合物は、本発明の感光性樹脂組成物に含有されるすべての(メタ)アクリル系化合物の総重量に対して、少なくとも10重量部含有されていることが好ましく、少なくとも20重量部以上含有されていることがより好ましい。

【0098】

<(D) その他の成分>

本発明の感光性樹脂組成物には、上記(A)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B)フェノキシホスファゼン化合物、並びに(C)(メタ)アクリル系化合物以外に、必要に応じて(D)その他の成分が含有されていてもよい。その他の成分としては、例えば、エポキシ樹脂、硬化促進剤及び／又は硬化剤、光反応開始剤及び／又は増感剤を挙げることができる。

【0099】

<エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂を用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに銅箔やポリイミドフィルム等に対する接着性を向上することができる。

【0100】

上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、製品名エピコート828、834、1001、1002、1003、1004、1005、1007、1010、1100L(ジャパンエポキシレジン(株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、製品名ESC N-220L、220F、220H、220HH、180H65(ジャパンエポキシレジン(株)製)等のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、製品名EP PN-502H(日本化薬(株)製)等のトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、製品名ES N-375等のナフタレンアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、製品名ES N-185(新日鐵

化学(株))等のノボラック型エポキシ樹脂、製品名 YX4000H 等のビフェノール型エポキシ樹脂を挙げることができる。

【0101】

また、上記の他、ビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノール F グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラックグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジレステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等であってもよい。

【0102】

上記エポキシ樹脂は、1 種または 2 種以上を組み合わせ用いればよい。なお、上記エポキシ樹脂は、(A) 成分 100 重量部に対し、必要に応じて 1～100 重量部の範囲内で用いることが好ましく、1～50 重量部の範囲内で用いることがより好ましく、2～30 重量部の範囲内で用いることが特に好ましい。上記エポキシ樹脂が 1 重量部未満であると、得られる感光性ドライフィルムレジストの接着性が低下する場合があります、一方、100 重量部を超えると耐熱性及び耐屈曲性の低下を引き起こす可能性がある。

【0103】

<硬化促進剤及び／又は硬化剤>

感光性樹脂組成物の材料としてエポキシ樹脂を用いた場合、作製される感光性ドライフィルムレジストの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に硬化促進剤及び／又は硬化剤を添加してもよい。このような硬化促進剤及び／又は硬化剤としては特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂の硬化を効率良く行うためには、イミダゾール系化合物、酸無水物、第 3 級アミン類、ヒドラジン類、芳香族アミン類、フェノール類、トリフェニルホスフィン類、有機過酸化物などを挙げることができる。これらの硬化促進剤及び／又は硬化剤のうち、1 種または 2 種以上を組み合わせ用いればよい。

【0104】

上記硬化促進剤及び／又は硬化剤の使用量は、(A) 成分 100 重量部に対し 0.1～20 重量部の範囲内であることが好ましく、0.5～20 重量部の範囲

内であることがより好ましく、0.5～15重量部の範囲内であることが特に好ましい。上記硬化促進剤及び／又は硬化剤が感光性ポリイミド樹脂100重量部に対して0.1重量部未満であると、エポキシ樹脂の硬化が十分に行われず、逆に20重量部を超えると耐熱性の低下を引き起こす可能性がある。

【0105】

<光反応開始剤・増感剤>

光反応開始剤及び／又は増感剤を添加してなる感光性ドライフィルムレジストを露光した場合に、露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域とで、感光性ドライフィルムレジストの水系現像液への溶解性を十分に異なるようにすることができ、それゆえに、感光性ドライフィルムレジスト上にパターンを好適に現像することが可能になる。

【0106】

上記光反応開始剤としては、ラジカル発生剤、光カチオン発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等を挙げることができる。

【0107】

上記ラジカル発生剤としては、特に限定されないが、g線程度の長波長の光によりラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンなどのケトン化合物、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物、ビス(-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン化合物が挙げることができる。とくに、ホスフィンオキサイド化合物やチタノセン化合物を用いることが好ましい。

【0108】

また、上記光カチオン発生剤としては、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類、トリフェニルスルフォニウム塩類、ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類、

ジアゾニウム塩類等を挙げることができる。なお上記塩類の他、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

【0109】

さらに、上記光塩基発生剤としては、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるベンジルアルコールーウレタン化合物、ニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるフェニルアルコールーウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるプロパノールーウレタン化合物等を挙げることができる。

【0110】

また、光酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、オニウム塩等のスルホン酸を発生させる化合物、ナフトキノンジアジド等のカルボン酸を発生させる化合物を挙げることができる。あるいは、ジアゾニウム塩や、ビス（トリクロロメチル）トリアジン類等の化合物は、光の照射によりスルホン基を生成させることができるので、これらの化合物も好ましく用いることができる。

【0111】

一方、上記増感剤としては、特に限定されないが、ミヒラケトン、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3,3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノ）クマリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン等を挙げることができる。

【0112】

上記光反応開始剤及び／又は増感剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0113】

上記光反応開始剤及び／又は増感剤の使用量は、上記（A）成分である可溶性ポリイミド及び（C）成分である（メタ）アクリル系化合物の総重量100重量部に対して、0.001～10重量部の範囲内であることが好ましく、0.01～10重量部の範囲内であることがより好ましい。上記光反応開始剤及び／又は

増感剤の使用量が、0.001重量部未満であると、あるいは10重量部を超えると、増感効果が得られず、現像性に対して悪い影響を及ぼす可能性がある。

【0114】

また、ラジカル発生剤と増感剤とを組み合わせることもできるが、特に入手容易性の点から、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等のパーオキサイドと3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンとの組み合わせが好ましい。

【0115】

<感光性樹脂組成物の調製方法と感光性ドライフィルムレジストの作製方法>

続いて、感光性樹脂組成物の調製方法及び感光性ドライフィルムレジストの作製方法について説明する。感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製される。

【0116】

<感光性樹脂組成物の調製方法>

まず、本発明の感光性樹脂組成物の調製方法について説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、(A)可溶性ポリイミド、(B)フェノキシホスファゼン化合物、(C)(メタ)アクリル系化合物、並びに必要に応じて(D)その他の成分をある割合で混合したものであり、それを有機溶媒に均一に溶解させた溶液を感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液という。この有機溶媒としては、感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解することができる有機溶媒であれば、特に限定されるものではない。上記有機溶媒としては、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール系溶媒等を挙げることができる。これらの有機溶媒は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせることもよい。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うので、上記感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解し、できるだけ沸点の低いものを選択することが、製造工程上、有利である。

【0117】

<感光性ドライフィルムレジストの製造方法>

続いて、上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び／又は熱風吹き付けを行う。これによって、上記有機溶媒を除去し、感光性樹脂組成物がフィルム状となった感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。このように形成された感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態（Bステージ）で保ったものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合には適度な流動性を持ち、プリント配線板のパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

【0118】

上記加熱及び／又は熱風吹き付けを行うことによって、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を乾燥する時の温度は、感光性樹脂組成物に含有される（メタ）アクリル基、エポキシ基などの硬化性基が反応しない程度の温度であればよい。具体的には、120℃以下であることが好ましく、100℃以下であることが特に望ましい。また、乾燥時間は有機溶媒を除去することが可能な範囲内で、より短い時間とすることが好ましい。

【0119】

上記支持体フィルムの材料としては、得に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。上記支持体フィルムのうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体フィルムの感光性ドライフィルムレジストとの接合面については、密着性と剥離性を向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。

【0120】

また、支持体フィルムの厚みは、特に限定されないが、5～50 μm の範囲内であることが好ましく、10～30 μm の範囲内であることがより好ましい。支持体フィルムの厚みが5 μm 未満であると、支持体フィルムにしわが生じて、操作性が低下する傾向がある。また、支持体フィルムの厚みが50 μm を超えると

、感光性ドライフィルムレジストを巻き取り難くなるという問題が生じる。

【0121】

さらに、感光性樹脂組成物を支持体フィルムに塗布し乾燥して作製した感光性ドライフィルムレジストの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ感光性ドライフィルムレジストの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。

【0122】

上記保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジスト面に10℃～50℃の温度でラミネートして積層することが好ましい。なお、ラミネート処理時の温度が50℃よりも高くなると、保護フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムにしわやカールが生じる場合がある。なお、上記保護フィルムは使用時には剥離するため、保護フィルムと感光性ドライフィルムレジストとの接合面は、保管時には適度な密着性を有し、かつ剥離性に優れていることが好ましい。

【0123】

上記保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンフィルム（PEフィルム）、ポリエチレンビニルアルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」（以下（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムの貼り合せ体」、もしくは「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」（片面がPEフィルム面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィルムとなる）等を挙げることができる。

【0124】

上記PEフィルムは安価であり、表面の滑り性に優れているという長所がある。また、（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性とを備えている。このような保護フィルムを用いることにより、保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムの3層を有する三層構造シートをロール状に巻き取った場合に、その表面の滑り性を向上することができる。

【0125】

＜プリント配線板の作製＞

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として形成してなるプリント配線板を作製する手法について、説明する。プリント配線板として、パターン回路が形成されてなる銅箔（以下、回路付きCCLとも言う。）を用いる場合を例に挙げて説明するが、多層のプリント配線板を形成する場合にも、同様の手法により層間絶縁層を形成することができる。

【0126】

まず、上記にて説明した保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムを有してなる三層構造シートから保護フィルムを剥離する。以下では、保護フィルムが剥離されたものを支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストと記載する。そして、感光性ドライフィルムレジストと回路付きCCLとが対向するように、該回路付きCCLを、支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストにて覆い、熱圧着によって貼り合わせる。この熱圧着による貼り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理（熱ラミネート処理）、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。

【0127】

上記貼り合わせを、熱ラミネート処理、熱ロールラミネート処理（以下、ラミネート処理と記載）によって行う場合、処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度（以下、圧着可能温度）以上であればよい。具体的には、上記圧着可能温度は、50～150℃の範囲内であることが好ましく、60～120℃の範囲内であることがより好ましく、特に80～120℃の範囲内であることが好ましい。

【0128】

上記処理温度が150℃を超えると、ラミネート処理時に、感光性ドライフィルムレジストに含まれる感光性反応基の架橋反応が生じ、感光性ドライフィルムレジストの硬化が進行する場合がある。一方、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が低く、パターン回路を埋め込むことが困難となる。さらに、銅回路付きCCLの銅回路や該銅回路付きCCLのベ

ースフィルムとの接着性が低下する場合がある。

【0129】

上記の熱圧着処理によって、回路付きCCL上に感光性ドライフィルムレジストが積層され、さらに支持体フィルムが積層されたサンプルが得られる。次いで、この貼り合わせサンプルについてパターン露光及び現像を行う。パターン露光及び現像に際しては、上記貼り合わせサンプルの支持体フィルム上にフォトマスクパターンを配置し、該フォトマスクを介して露光処理を行う。その後、支持体フィルムを剥離して現像処理を行うことにより、フォトマスクパターンに応じた穴（ビア）が形成される。

【0130】

なお、上記支持体フィルムは、露光処理後に剥離しているが、回路付きCCL上に支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストが貼り合わせられた後に、すなわち、露光処理を行う前に剥離してもよい。感光性ドライフィルムレジストを保護する点からは、露光処理が完了した後に剥離することが好ましい。

【0131】

ここで露光に用いる光源としては、300～430 nmの光を有効に放射する光源が好ましい。この理由は、感光性ドライフィルムレジストに含有される光反応開始剤が、通常450 nm以下の光を吸収して機能するためである。

【0132】

また、上記現像処理に用いる現像液としては、塩基性化合物が溶解した塩基性溶液を用いればよい。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては、上記塩基性化合物を溶解することができる溶媒であれば特に限定されないが、環境問題等の観点から、水を使用することが特に好ましい。

【0133】

上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アミン化合物等を挙げることができる。上記塩基性化合物は1種を用いてもよいし、2種以上の化合物を用いてもよい。

【0134】

上記塩基性溶液に含有される塩基性化合物の濃度は、0.1～10重量%の範囲内であることが好ましいが、感光性ドライフィルムレジストの耐アルカリ性の点から、0.1～5重量%の範囲内とすることがより好ましい。

【0135】

なお、現像処理の方法としては、特に限定されないが、塩基性溶液中に現像サンプルを入れて攪拌する方法や、現像液をスプレー状にして現像サンプルに噴射する方法等が挙げられる。

【0136】

本発明においては、特に、液温40℃に調整した1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を現像液に用い、スプレー現像機を用いて行う現像処理を例示することができる。ここで、スプレー現像機とは、現像液をスプレー状にしてサンプルに噴射する装置であれば特に限定されない。

【0137】

ここで、感光性ドライフィルムレジストのパターンが描けるまでの現像時間は、パターンが描ける時間であればよいが、180秒以下の時間で現像できることが好ましく、90秒以下の時間で現像できることがより好ましく、60秒以下の時間で現像できることが最も好ましい。現像時間が180秒を超えると生産性が劣る傾向がある。

【0138】

ここで、現像時間の目安として、Bステージ（半硬化）状態の感光性ドライフィルムレジストの溶解時間を測定する方法がある。具体的には、感光性ドライフィルムレジストを銅箔光沢面に貼り合わせたサンプルを、未露光の状態で、1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液（液温40℃）を現像液として、スプレー圧0.85MPaで、スプレー現像処理を行うという方法である。このスプレー現像処理により、感光性ドライフィルムレジストが180秒以下の時間で溶解して除去されることが好ましい。感光性ドライフィルムレジストが溶解除去されるまでの時間が180秒を超えると、作業性が低下する傾向がある。

【0139】

上記のように露光・現像処理が施された後、感光性ドライフィルムレジストに対して、加熱キュアを行うことにより、感光性ドライフィルムレジストが完全に硬化する。これにより、硬化した感光性ドライフィルムレジストは、プリント配線板の絶縁保護膜となる。

【0140】

また、多層のプリント配線板を形成する場合には、プリント配線板の保護層を層間絶縁層とし、該層間絶縁層上に、さらにスパッタリングや鍍金、もしくは銅箔との貼り合わせ等を行った後、パターン回路を形成し、上記のように感光性ドライフィルムレジストをラミネートすればよい。これにより、多層のプリント配線板を作製することができる。

【0141】

なお、本実施の形態では、感光性ドライフィルムレジストを、プリント配線板の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、上記の用途以外に用いることも可能である。

【0142】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。感光性樹脂組成物の調製及び感光性ドライフィルムレジストの具体的な製造例、及びその物性の評価は次のようにして行った。

【0143】

<感光性樹脂組成物の調製>

ジオキソランに (A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドを溶解させ、その固形分重量% (S c) = 30% として、可溶性ポリイミド溶液を調製した。この溶液に対して、(B) フェノキシホスファゼン化合物、(C) (メタ) アクリル系化合物、並びに必要に応じて (D) その他の成分を混合・攪拌し、最終的な固形分重量% (S c) = 50% となるように感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製した。ここで、固形分重量とは、有機溶媒以外の材料、すなわち (A)、(B)、(C) 及び (D) 成分の総重量を示し、液体の材料であ

っても固形分に含めるものとする。

【0144】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を、乾燥後の厚み（感光性ドライフィルムレジストの厚み）が $20 \sim 25 \mu\text{m}$ になるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム（東レ（株）製ルミラー、厚み $25 \mu\text{m}$ ）を用いた。その後、支持体フィルム上の塗布層を $100^\circ\text{C} \cdot 2$ 分間の条件で乾燥することによって、ジオキソランを除去した。これにより、感光性ドライフィルムレジスト/PETフィルム（支持体フィルム）からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層はBステージ状態にある。

【0145】

続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジスト層の上に、ポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製、GF-1、厚み $40 \mu\text{m}$ ）をロール温度 20°C 、ニップ厚 $75000 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ の条件でロールラミネートして、保護フィルム/感光性ドライフィルムレジスト/PETフィルムの三層を有する三層構造シートを得た。

【0146】

<感光性ドライフィルムレジストの物性の評価>

上記のようにして調製された感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液及び製造された感光性ドライフィルムレジストについて、次に示す各項目の物性について評価を行った。具体的には難燃性試験、現像性、及び耐熱性についての評価を行った。

【0147】

<難燃性試験>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を $25 \mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学（株）製アピカルAH）に 100°C 、 $75000 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ でラミネート加工した。次に、波長 400 nm の光を $600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、 180°C のオーブンで2時間加熱キュアを行った。

【0148】

このように作製した「ポリイミドフィルム／感光性ドライフィルムレジスト」積層体サンプルを寸法 1.27 cm 幅×12.7 cm 長さ×25 μm 厚みにカットしたものを 20 本用意した。そのうち 10 本は、① 23℃／50% 相対湿度／48 時間で処理し、残りの 10 本は、② 70℃／50% 相対湿度／168 時間処理後、無水塩化カルシウム入りデシケーターで 4 時間以上冷却した。

【0149】

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を 10 秒間近づけて着火した。10 秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定した。各条件 (①、②) につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均 (10 本の平均) で 5 秒以内、かつ最高で 10 秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものを合格とした。1 本でも 10 秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するものは不合格とした。

【0150】

<現像性>

まず、電解銅箔 (三井金属 (株) 製、厚み 38 μm) を 10 重量% 硫酸水溶液で 1 分間ソフトエッチング (銅箔表面の防錆剤を除去する工程である) し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離後、前記電解銅箔 (ソフトエッチング後) の光沢面に、100℃、75000 Pa・m の条件でラミネートした。この積層体の PET フィルムの上に、100×100 μm 角及び 200×200 μm 角の微細な四角を描いたマスクパターンをのせ、波長 400 nm の光を 300 mJ/cm² だけ露光した。このサンプルの PET フィルムを剥離した後、スプレー現像機 (サンハヤト (株) 製エッチングマシン ES-655D) を用いて、1 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 (液温 40℃)、スプレー圧 0.85 MPa、現像時間 30 秒間～180 秒間の条件で現像した。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して少なくとも 200×200 μm 角の四角が現像できていれば合格とした。

【0151】

<耐熱性（半田耐熱性）>

銅箔（三井金属（株）製の電解銅箔、厚み $35\mu\text{m}$ ）を 5cm 角にカットし 10 重量%硫酸水溶液で 1 分間ソフトエッチングし、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。次に 4cm 角にカットした感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離し、上記電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に重ねて、 100°C 、 $75000\text{Pa}\cdot\text{m}$ の条件でラミネートした。この貼り合わせサンプルの感光性ドライフィルムレジスト面に波長 400nm の光を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光した後、 180°C で 2 時間キュアして硬化させた。このサンプルを①常態（ 20°C ／相対湿度 40% の環境で 24 時間）、②吸湿（ 40°C ／相対湿度 85% の環境で 48 時間）調湿した後に、 270°C 以上の熔融半田に 30 秒間ディップし、銅箔と感光性ドライフィルムレジストの界面に膨れの発生若しくは剥離が生じていないかを観察した。熔融半田の温度を徐々に上げていき、 10°C 毎に 30 秒間ずつディップして何 $^\circ\text{C}$ まで異常が発生しないか調べた。異常の発生しなかった最高温度を 30 秒ディップ可能温度とした。 30 秒ディップ可能温度が 300°C 以上であれば合格とした。

【0152】

<使用原料>

ポリイミドの原料としては、以下の市販品を使用した。（ $2, 2'$ -ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート）- $3, 3', 4, 4'$ -テトラカルボン酸二無水物（和歌山精化（株）製、以下ESDAと示す。）、[ビス（ 4 -アミノ- 3 -カルボキシ）フェニル]メタン（和歌山精化（株）製、以下MBAと示す。）、シリコンジアミン（信越化学（株）製、製品名KF-8010）、 $2, 2'$ -ジアミノビスフェノールA（群栄化学（株）製、製品名DAM-1）、ビス[4 -(3 -アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下、BAPS-Mと示す。）を用いた。

【0153】

また、ポリイミドの重量平均分子量は、東ソー社製HLC8220GPCを使用して、サイズ排除クロマトグラフィーにより、ポリエチレンオキシド換算で算出した。

【0154】

(合成例1:カルボキシル基を有する可溶性ポリイミドの合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA 17.3g (0.030モル)、ジメチルホルムアミド(以下、DMFとも言う。)を30g入れて、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、MBAA 5.15g (0.018モル)をDMF 9gに溶解して、上記ESDAのDMF溶液に加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったらさらに、上記溶液にシリコンジアミンKF-8010を7.47g (0.009モル)を加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら最後に、BAPS-Mを1.29g (0.003モル)加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gのカルボキシル基を有するポリイミドを得た。このポリイミドの酸当量は835、重量平均分子量は37000であった。

【0155】

(合成例2:カルボキシル基を有する可溶性ポリイミドへのメタクリル基の導入)

合成例1で合成したカルボキシル基を有するポリイミド20.0g (0.020モル)をDMF 40gに溶解し、メタクリル酸グリシジル1.71g (0.0120モル)、トリエチルアミン0.1g (0.001モル)、重合禁止剤として、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩を0.02g加え、80℃で5時間攪拌を行った。この溶液をメタノール500mlに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、21.2gのメタクリル基を有するポリイミドを得た。このポリイミドの酸当量は1811、重量平均分子量は38000であった。

【0156】

(合成例3:水酸基を有する可溶性ポリイミドの合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにジアミンDAM-1を69.7g (0.27モル)、DMFを100g入れ、DAM-1のDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、シリコンジアミンKF-8010を24.9

g (0.03 モル) 添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、さらに、ESDA 173 g (0.30 モル) を DMF 300 g に溶解させた溶液を加えて約 1 時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで 200℃、660 Pa の圧力で 2 時間減圧乾燥し、241.0 g の水酸基を有するポリイミドを得た。このポリイミドの酸当量は 475、重量平均分子量は 26000 であった。

【0157】

(合成例 4: 水酸基を有する可溶性ポリイミドへのメタクリル基の導入)

合成例 3 で合成した水酸基を有するポリイミド 100 g を、DMF 200 g に溶解させ、メタクリル酸グリシジル 15.1 g (0.11 モル)、トリエチルアミン 1.0 g (0.01 モル)、重合禁止剤として、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩を 0.1 g 加え、80℃で 5 時間攪拌を行った。この溶液をメタノール 1000 ml に投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、113.4 g のメタクリル基を有するポリイミドを得た。このポリイミドの酸当量は 1132、重量平均分子量は 30000 であった。

【0158】

(実施例 1)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例 1 で合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% の有機溶媒溶液を作製した。

【0159】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド

・合成例 1 で合成したポリイミド (固形分で換算) 50 重量部

(B) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物 (一般式 (1) で表される環状フェノキシホスファゼン (一般式 (1) の a は 3 ~ 20 の整数) を p-フェニレン基で架橋

させたもの。大塚化学製、製品名 SPS-100) 20 重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位;
 $m+n \div 4$) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製、製品名 アロニックス M-211
B) 5 重量部

・ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、製品名 NK エステル A-BPE-30) 15 重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製 イルガキュア 819) 1 重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、製品名 エピコート 828) 10 重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) 1 重量部

【0160】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

。

難燃性試験：炎は平均 3.5 秒で消火し、合格。

現像性：100×100 μm 角の穴、200×200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ 330℃であり合格。

【0161】

(実施例 2)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例2で合成したポリイミド15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量% (S c) = 30%の有機溶媒溶液を作製した。

【0162】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド

・合成例2で合成したポリイミド(固形分で換算) 50重量部

(B) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物(一般式(1)で表される環状フェノキシホスファゼン(一般式(1)のaが3~20の混合物)をp-フェニレン基で架橋させたもの。大塚化学製、製品名SPB-100) 20重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 4$)ジアクリレート(東亜合成(株)製、製品名アロニックスM-211B) 5重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 30$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKエステルA-BPE-30) 15重量部

・エポキシアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKオリゴEA-1010) 10重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819) 1重量部

【0163】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった

。難燃性試験：炎は平均 3.0 秒で消火し、合格。

現像性：100×100 μm 角の穴、200×200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ 340℃であり合格。

【0164】

(実施例 3)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例 3 で合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30% の有機溶媒溶液を作製した。

【0165】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド

・合成例 3 で合成したポリイミド (固形分で換算) 50 重量部

(B) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物 (一般式 (1) で表される環状フェノキシホスファゼン (一般式 (1) の a が 3 ~ 20 の混合物) を p-フェニレン基で架橋させたもの。大塚化学製、製品名 S P E-100) 20 重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 10$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、製品名 N K エステル A-B P E-10) 10 重量部

・ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、製品名 N K エステル A-B P E-30) 10 重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、製品名イルガキュア784)・・・1重量部
エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、製品名エピコート828)・・・10重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)・・・1重量部

【0166】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均3.5秒で消火し、合格。

現像性：100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

【0167】

(実施例4)

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

合成例4で合成したポリイミド15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

【0168】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド

・合成例4で合成したポリイミド(固形分で換算)・・・55重量部

(B) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物(一般式(1)で表される環状フェノキシ

ホスファゼン（一般式（1）のaが3～20の混合物）をp-フェニレン基で架橋させたものと、一般式（2）で表される鎖状フェノキシホスファゼン（一般式（2）のbが3～1000の混合物）をp-フェニレン基で架橋させたものの混合物。大塚化学製、製品名SPB-156）・・・・・・20重量部

（C）（メタ）アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 10$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、製品名NKエステルA-BPE-10）・・・・・・10重量部

・ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート（ダイセルUCB（株）製、製品名Ebecryl 3700）・・・・・・15重量部

（D）その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2，6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル）チタニウム（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、製品名イルガキュア784）・・・・・・1重量部

【0169】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均3.0秒で消火し、合格。

現像性：100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

【0170】

（比較例1）

<ベースポリマーの合成>

上記（A）成分のカルボキシル基及び／又は水酸基を有するポリイミドの代わりに使用する感光性樹脂組成物の中で含有重量の最も大きいポリマー成分をベー

スポリマーと称する。

【0171】

(ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA173g (0.30mol)、DMF300gを入れ、ESDAのDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、BAPS-M86.5g (0.20mol)をDMF100gに溶解した溶液を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、シリコンジアミンKF-8010を83.5g (0.10mol)加え、1時間激しく攪拌した。

【0172】

このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、315gのポリイミドを得た。このポリイミドは、イミド樹脂中にカルボキシル基若しくは水酸基を有さず、感光性基も導入されていない。

【0173】

<感光性ドライフィルムレジストの作製>

上記で合成したポリイミド15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30%の有機溶媒溶液を作製した。

【0174】

実施例1の(A)成分の代わりに上記で合成したポリイミドをベースポリマーとして用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0175】

<物性の評価結果>

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均3.0秒で消火し、合格。

現像性：100×100μm角の穴、200×200μm角の穴がともに現像できておらず不合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

【0176】

このように、カルボキシル基及び／又は水酸基を有さないポリイミドをベースポリマーとして用いると、難燃性や耐熱性は良好であったが、現像性が悪かった。

【0177】

(比較例2)

＜ベースポリマーの合成＞

原料として、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及びメタクリル酸のモノマーを用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。この時の各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝60／10／10／20（重量基準）とした。

【0178】

＜感光性ドライフィルムレジストの作製＞

実施例2の(A)成分の代わりに上記で合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例2と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0179】

＜物性の評価結果＞

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験：炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃えたため、不合格であった。

現像性：100×100μm角の穴、200×200μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：30秒ディップ可能温度は常態で280℃、吸湿で240℃であり、不

合格。

【0180】

このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、現像性は良好であるが、耐熱性が劣り、またホスファゼン化合物を用いても難燃性に劣る結果となった。

【0181】

(比較例3)

＜感光性ドライフィルムレジストの作製＞

実施例2の(B)成分の代わりにプロポキシ化シクロホスファゼンを用いること以外は、実施例2と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0182】

＜物性の評価結果＞

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験：炎は10秒以内に消火せず、不合格であった。

現像性：100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ290℃であり不合格。

【0183】

このように、プロポキシ化シクロホスファゼンを用いると、難燃性が不十分で、また耐熱性も低下してしまう結果となった。

【0184】

【表 1】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
ポリイミド樹脂 (重量部)	合成例 1 50	合成例 2 50	合成例 3 50	合成例 4 55			合成例 2 50
カルボキシシル基及び/又は水酸基を有さないポリイミド樹脂 (重量部)					50		
アクリル系重合体 (重量部)						50	
架橋フェノキシホスファゼン (重量部)	20	20	20	20	20	20	
プロポキシ化ホスファゼン (重量部)							20
(メタ) アクリル系化合物 (重量部)	20	30	20	25	20	30	30
光反応開始剤 (重量部)	1	1	1	1	1	1	1
エポキシ樹脂 (重量部)	10		10		10		
硬化剤 (重量部)	1		1		1		
難燃性試験	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格
現像性	合格	合格	合格	合格	不合格	合格	合格
耐熱性	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格

【0185】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る感光性樹脂組成物、及びそれから作製される感光性ドライフィルムレジストは、水系現像性（塩基性水溶液での現像性）が良好であり、かつ難燃性、耐熱性等に優れたものとなっている。

【0186】

したがって、本発明は、F P C等のプリント配線板を製造する産業、例えば電子部品用の樹脂材料を製造する樹脂産業分野に好適に用いることができるだけでなく、このようなプリント配線板を用いる電子機器の産業分野に好適に用いることができるという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、かつ耐熱性や難燃性に優れた感光性樹脂組成物、感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用を提供する。

【解決手段】 (A) カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド、(B) 特定構造の架橋フェノキシホスファゼンを含有するフェノキシホスファゼン化合物、及び(C) (メタ) アクリル系化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、それから作製される感光性ドライフィルムレジスト、並びに該感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いるプリント配線板。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 1 0 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社